

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-117973

(43)Date of publication of application : 19.04.2002

(51)Int.Cl. H05B 33/04
C23C 14/12
C23C 16/50
H05B 33/10
H05B 33/14

(21)Application number : 2001-146910

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB
INC

(22)Date of filing : 16.05.2001

(72)Inventor : AKETO KUNIO
SUZUKI MOTOFUMI
OWAKI TAKESHI
TAGA YASUNORI

(30)Priority

Priority number : 2000143840
2000235919Priority date : 16.05.2000
03.08.2000

Priority country : JP

JP

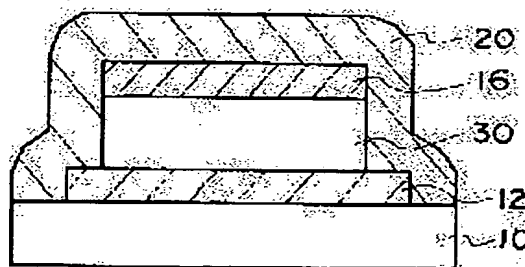
(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND ITS MANUFACTURING DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescent(EL) element with an excellent protective film having a high cooling effect of the element and a high shielding property of moisture and oxygen in the air at a low cost.

SOLUTION: This organic EL element is provided with at least an organic compound layer 30 between a first electrode 12 and a second electrode 16 to form an element region, and a protective film 20 including a polymerized film of a hetero-cyclic compound is formed to cover the element region. The hetero-cyclic compound of the protective film is a five-membered ring compound such as furan, pyrrole, and thiophene, and the polymerized film includes a polymer of one of the compounds or a copolymer of two or more compounds.

The polymerized film of the hetero-cyclic compound can be formed as a thin film by plasma polymerization, it exerts a sufficient shielding property against water and oxygen or the like, it has relatively high thermal conductivity, and it can be manufactured at a low cost. A layered structure including the polymerized film and inorganic protective films such as a silicon nitride film, a silicon oxide film, and a DLC film in this order or in the inverse order may be used for the protective film 20.



LEGAL STATUS

Japanese Laid-Open Patent Publication No. 2002-117973

Date of Publication: April 19, 2002

Application Date: May 16, 2001

Application No.: 2001-146910

Priority Application No.: 2000-143840

Priority Application Date: May 16, 2001

Priority Application No.: 2000-235919

Priority Application Date: August 3, 2000

Country of Priority Application: Japan

Applicant: Kabushiki Kaisha Toyota Chuou Kenkyuujo

Inventor: Motoji Suzuki et al.

Referring to Fig. 1, a first electrode 12, an organic compound layer 30 including a light-emitting layer, and a second electrode 16 are superimposed on a substrate 10 to form an element region. Electrons and electron holes are injected in the first electrode 12 and the second electrode 16 to excite the organic compound of the light-emitting layer and emit light.

After forming the second electrode, a protection film 20 is applied to cover then entire element region of the substrate 10. A protection film including a polymer formed by a heterocyclic compound such as furan may be used as the protection film 20. In addition to furan, the heterocyclic compound may be a five-membered ring compound such as pyrrole or thiophene. The protection film 20 may be a polymer film formed from one type of a five-membered ring compound or a copolymer film formed from plural types of five-membered ring compounds. Further, the protection film 20 is not limited to a single heterocyclic compound polymer film and may have a multilayer structure of such polymer films. The heterocyclic compound polymer film may be formed

through plasma polymerization, electrolytic polymerization, or thermal polymerization. Especially, by employing plasma polymerization, a thin polymer film covering the entire element region may easily be formed without affecting the organic compound layer 30 in an undesirable manner.

A polymer film of a heterocyclic compound such as furan is substantially transparent and shuts out the moisture and oxygen included in air. Thus, such polymer film sufficiently functions as the protection film of an organic EL element.

In such a heterocyclic compound polymer film, the organic EL element has sufficient heat resistance (e.g., about 200 degrees Celsius) when used for an organic EL element and relatively high heat conductivity. Thus, the Joule heat generated when driving the organic EL element is easily dissipated in the polymer film and radiated from the film. This prevents the element temperature from increasing and prevents modification of the organic compound layer 30 that may occur by a temperature increase. Further, a sealing mechanism such as a cover glass or a package is not necessary. Thus, the radiation of heat from the protection film, which is formed by the heterocyclic compound polymer film, may be enhanced by performing Peltier cooling or cooling with a fan. This ensures the cooling of the organic EL device.

A superimposed structure of a heterocyclic compound polymer film, a silicon nitride film, a silicon oxide film, and an inorganic protection film, such as a DLC film, has sufficient heat resistance (e.g., 20 degrees Celsius) and relatively high heat conductivity. Thus, the Joule heat generated when driving the organic EL element is easily

dissipated and radiated from the inorganic film. This prevents the element temperature from increasing and prevents modification of the organic compound layer 14 that may occur by a temperature increase. Thus, the life of the device is prolonged. Further, a sealing mechanism such as a cover glass or a package is not necessary. Accordingly, the radiation of heat from a superimposed structure of a heterocyclic compound polymer film, a silicon nitride film, a silicon oxide film, and an inorganic protection film, such as a DLC film, may be enhanced by performing Peltier cooling or cooling with a fan. This ensures the cooling of the organic EL device.

[0003] 発明が解決しようとする課題 有機Eし素子は、長時間駆動すると温度が上昇するという劣化現象、即ち起時劣化が発生することが知られている。このような有機Eし素子の起時劣化の原因の一つとして、素子駆動中に発生するジュール熱により素子温度が上昇し、これにより有機化合物に破壊がもたらされることが考えられている。そこで、起時劣化を抑えるためには、素子を冷却し、駆動中に発生するジュール熱による素子温度の上昇を抑制する必要がある。

[0004] 素子を効率よく冷却するには、発生した熱を効率よく放熱させることが必要で、そのためには、ペルチェ素子やファンなどを設け、有機Eし素子を直接冷却するかまたは熱伝導度の高い物質を介して冷却する方法が考えられる。

[0005] しかし、有機Eし素子は、一般に基板として熱伝導度の低いガラス基板が用いられており、ガラス基板による冷却効果はそれほど期待できない。従って、このような基板の上に形成された素子部から放熱が必要となる。

[0006] また、有機Eし素子、特にその有機化合物層は空気中の水分や酸素による浸食を受けやすく、これら水分や酸素が存在する下では、ダメージボットと呼ばれる発光不能領域が発生する等の劣化が起きやすい。そこで、有機Eし素子では、発光素子やアルゴンガスなどの雰囲気中で、カバーガラスや缶パッケージなどの封止部材を用い、基板の上に形成された素子部を封止したり、素子部を保護膜で覆うなどの対策が施されること

が知られている。このため、素子部から有機Eし素子を直接冷却することは不可能であり、封止部材、保護膜などを介して強制冷却が行われることとなる。

[0007] しかし、このカバーガラスや缶パッケージによる封止の場合、素子とこれら封止部材との間には、熱伝導度の低い発光素子やアルゴンガス層が存在する。これらの層は、有機Eし素子部を形成する領域に比べて非常に厚く、冷却効果が極めて低い。従って、冷却による素子寿命の向上の効果が低い。

[0008] 保護膜としては、シリコン酸化膜やシリコン窒化膜やDLC (Diamond like Carbon、特開平5-101855号公報) の他、有機材料としてポリバラキレン (特開平5-101856号公報)、ポリ炭素 (特開平8-222368号公報) 等を用いることが提案されている。

50

(3)

型では素子部自体を製造するにあたっては、シリコン酸化膜などのみを保護膜に使用すると、厚いシリコン酸化膜が必要のために製造コストの上昇につながってしまう。また、上述のような有機ポリマーやDLC等を保護膜として用いた場合、空気中の水分や酸素の透過性が十分に高いと見えず、素子の劣化を防止する効果が低くなってしまう。

[0010] また、上記シリコン酸化膜や、シリコン窒化膜は、半導体プロセスの通常のプロセスによって形成すると成膜時に下層にある有機化合物層にダメージを与える可能性があるため、ダメージを与えないよう、ECRプラズマCVD (特開平10-261487号公報) を用いて成膜することが提案されている。しかしECRプラズマCVD法によって成膜されたシリコン酸化膜やシリコン窒化膜は水分及び酸素の透過性は十分でなかった。

[0011] そこで、上記課題を解決するために、この発明では、有機Eし素子の冷却効果が低く、かつ、空気中の水分や酸素の透過性の高い優れた保護膜を備える有機Eし素子を低コストで提供することを目的とする。

[0012] [課題を解決するための手段] 上記目的を達成するためにこの発明は、有機電界発光素子において、電極間に少なくとも一層の有機化合物層を備えた素子領域と、該素子領域を覆って形成された保護膜とを備え、前記保護膜がヘテロ環式化合物の重合体を含む有機保護膜を有することを特徴とする。

[0013] また本発明の他の態様は、上記ヘテロ環式化合物は、五員環化合物であることである。

[0014] 本発明の他の態様は、前記ヘテロ環式化合物の重合体は、フラン、ピロール、チオフェンのいずれかの重合体又は2つ以上からなる共重合体を含むことである。

[0015] このようなヘテロ環式化合物の重合体を含む有機保護膜を有する保護膜は、水や酸素等に対し十分な遮断性を発現する。また、熱伝導度が比較的高いため、素子領域を覆って構成した場合に、素子領域で発生した熱を放熱させることができ、熱による劣化が起きやすい有機Eし素子の寿命を向上させることが可能となる。また、素子領域をこのヘテロ環式化合物の重合体からなる保護膜が直接覆うことにより、保護膜にさらに強制冷却手段等で冷却することが可能で、より容易かつ効果的に有機Eし素子を冷却することが可能となる。さらにこの重合体は低コストで製造することができ、

[0016] また、本発明の他の態様において、上記有機保護膜は、前記ヘテロ環式化合物をガラスで重合して得た重合体である。

50

(4)

この素子領域を保護膜で覆うことが可能となる。

[0018] また、本発明の他の態様では、上記保護膜は、上記有機保護膜と、さらに無機保護膜を備えた積層構造を有する。

[0019] さらに、この無機保護膜としては、酸化膜又は酸化膜又は炭素膜又はシリコン膜のいずれかを有する。無機保護膜は、より具体的には、酸化珪素膜、酸化窒素膜、酸化アルミニウム膜、酸化炭素膜、酸化アルミニウム膜、酸化チタン膜、アモルファスシリコン膜又はダイヤモンド状カーボン (DLC) 等が採用可能である。

[0020] このような、ヘテロ環式化合物の重合体等からなる有機保護膜と、酸化膜、炭化膜、シリコン膜、DLC膜等を用いた無機保護膜とを有する保護膜は、水や酸素に対し十分な遮断性を発現すると同時に、熱サイクルに対しても耐久性を有する有機Eし素子を提供することができる。つまり、積層構造の熱伝導率は比較的高く、素子領域で発生した熱を放熱することができ、熱による劣化が起きやすい有機Eし素子の寿命を向上させることが可能となる。また、保護膜を強制冷却手段で冷却することが可能で、より容易かつ効果的に有機Eし素子を冷却することが可能となる。さらに、本発明の積層構造を有する保護膜は、通常実施されているカバーガラスや缶パッケージなど封止に比べ、低コストで製造することができ、

[0021] また、本発明において、保護膜を形成する前記ヘテロ環式化合物はガラスで重合して得られた重合体を含んでおり、かつ前記酸化珪素膜、酸化炭素膜、DLC膜等の無機保護膜はガラスCVD法によって得られたことを特徴とする。

[0022] ヘテロ環式化合物をガラスで重合して形成すれば、有機Eし素子の素子領域上にダメージを与えることなく保護膜として保護を形成することが容易である。

[0023] また、本発明の態様において、有機保護膜と無機保護膜の積層構造は、素子領域を有機保護膜と有機保護膜の積層構造とを有する有機保護膜とを有する構造、或いは反転に素子領域を無機保護膜とする構造のいずれを採用することも可能である。

[0024] 有機保護膜及び無機保護膜が素子領域からこの順に形成された構成を採用すれば、有機保護膜は無機保護膜に比べて熱伝導率が低いため、素子駆動時に素子が発熱した場合にも素子にかかる応力を低減できる。また、有機保護膜が素子領域を覆った状態で無機保護膜を形成することとなるため、無機保護膜の成膜にあたり、温度の低い膜になりやすいECRプラズマでなく、汎用のRFプラズマを用いることができ、最も効率的に位置する無機保護膜の強度を向上でき、結果として有機Eし素子の保護性能を向上させることが可能となる。

50

(4)

を防止でき、素子の劣化防止が可能となる。またこの素子領域の無機保護膜と比較的厚い例えば500nm程度の厚さとして、この無機保護膜の熱応力による素子への悪影響を低減することができ、

[0026] さらに素子部から無機保護膜及び有機保護膜がこの順に形成されている構成において、有機保護膜を覆ってさらに無機保護膜を形成する保護膜の多層構造も採用でき、最も効率的に素子領域を保護し、有機保護膜を外気と遮断してより素子領域としての耐性を高めることができる。

[0027] 本発明の他の態様は、電極間に少なくとも一層の有機化合物層を備えた素子領域と、有機保護膜及び無機保護膜の積層構造を備えた素子領域を覆って形成された保護膜と、を備える有機電界発光素子の製造方法に関し、前記素子領域を構成する各層をそれぞれ成膜する素子成膜室と、前記有機保護膜を成膜する有機保護膜成膜室と、前記無機保護膜を成膜する無機保護膜成膜室とを備える。そして、少なくとも、前記素子領域を覆って先に形成される前記有機保護膜成膜室と、前記素子成膜室とが直接又は間接的に真空室を介して連結されている。

[0028] また、上記有機電界発光素子の製造装置において、前記無機保護膜成膜室はガラスCVD装置により構成され、前記有機保護膜成膜室はガラスで重合体により構成することができ、

[0029] さらに、前記有機保護膜成膜室で形成される前記有機保護膜は、ヘテロ環式化合物の重合体を含み、前記無機保護膜成膜室で形成される前記無機保護膜は、酸化膜又は炭素膜又はシリコン膜のいずれのいずれを含む構成を採用することができ、

[0030] このような構成とすることで、既に有機Eし素子が形成された基板を大気に晒さずに保護膜の成膜装置まで搬送することができ、有機Eし素子を大気に晒さずに保護膜形成装置に搬送することが可能となることと、in-situでの全層の積層が可能となる。これにより、例えばガラスで重合によって形成した有機保護膜中に残存する有機化合物モノマーによる素子の浸食を防止し、かつ特に高温駆動時に問題となる大気中の水分や酸素の吸着による浸食を防止し、さらに吸着水分や酸素により、ガラスで重合体の有機保護膜の劣化が劣化するのを防止して、ダメージボットのない高温耐久性能を有する有機Eし素子の製造が可能となる。

[0031] [発明の実施の形態] 以下、図面を用いてこの発明の好適な実施の形態 (以下実施形態という) について説明する。

50

(4)

[0032] [実施形態1] 図1は、この発明の実施形態1に係る有機Eし素子の断面構成を示している。

基板10上には、第1電極12、発光層を含む有機化合物層30、第2電極16が形成されて素子領域が構成さ

る。

図1に示すように、この発明の実施形態1に係る有機Eし素子は、基板10上に第1電極12、発光層30、第2電極16を順に形成し、発光層30を有機化合物層30で覆うことにより、素子領域を形成する。

また、この発明の実施形態1に係る有機Eし素子は、発光層30を有機化合物層30で覆うことにより、素子領域を形成する。

また、この発明の実施形態1に係る有機Eし素子は、発光層30を有機化合物層30で覆うことにより、素子領域を形成する。

また、この発明の実施形態1に係る有機Eし素子は、発光層30を有機化合物層30で覆うことにより、素子領域を形成する。

また、この発明の実施形態1に係る有機Eし素子は、発光層30を有機化合物層30で覆うことにより、素子領域を形成する。

れており、第1電圧1.2と第2電圧1.6から電子と正孔を発光層に注入することで発光層の有機化合物が励起され、発光が起る。

【0033】図1において最上層に形成された第2電極1.6の上から、つまり、第2電極形成後、基板1.0の第1形成全体を覆って保護膜2.0が形成されている。本実施形態1において、この保護膜2.0は、フラス等のヘテロ環状化合物の重合体からなる有機保護膜を用いている。ヘテロ環状化合物は、上記フラスの他、ピロール、チオフェンなどの五員環化合物であり、これらの五員環化合物の1個環を材料として形成した重合膜でも、複数の環を材料として形成した共重合膜でもよい。また、保護膜2.0は、単一のヘテロ環状化合物の多量体から構成されるものに限られず、このような重合膜の多量体から構成されてもよい。また、ヘテロ環状化合物の重合膜の形成方法としては、フラス重合、電解重合及び熱重合などがあり、特に、フラス重合法を用いれば、有機化合物3.0に悪影響を与えずに簡単に重合膜（共重合膜も同様）を素子領域を覆って形成できる。

【0034】フラス重合等のヘテロ環状化合物の重合膜は、ほぼ透明で、空気中の水分や酸素の透過性が低い。有膜E1素子の保護膜として十分な性能を有する。

【0035】また、このようなヘテロ環状化合物の重合膜は、有膜E1素子用としては十分な耐熱性（例えば200℃程度）を備え、熱伝導率が比較的高く、有膜E1素子を駆動することで発生するジュール熱は、容易にこの重合膜を通じて、重合膜表面で放熱される。このため、素子温度上昇が防がれ温度上昇による有機化合物3.0の劣化などを防いで、素子寿命の向上を図ることが可能となる。また、カバーガラスや亜バンテラなどの封止媒体が不要であるので、ベルチエ冷却や空冷ファン冷却などの強制冷却手段を併用すればこのヘテロ環状化合物重合膜からなる保護膜表面の放熱を促進できる。このため、有膜E1素子の冷却をより確実に行うことが可能となる。

【0036】さらに、フラス重合膜等は、例えばシリコン窒化膜等と比較して、熱応力が小さいため、上述のように素子駆動によってジュール熱が発生した場合にも、応力発生によって素子内部等に与える歪みを少なくできる。

【0037】また、保護膜2.0としてヘテロ環状化合物の重合膜を用いる場合には、このヘテロ環状化合物材料は安価で、またフラス重合装置など比較的安価な成膜装置によって成膜できる。

【0040】無機保護膜2.4は、窒化珪素膜、窒化硼素膜、窒化アルミニウム膜、酸化珪素膜、酸化アルミニウム膜、酸化チタン膜、DLC膜又はアモルファスシリコン膜のいずれかから構成することができる。有機保護膜2.2を構成するヘテロ環状化合物は上記フラスの他、ピロール、チオフェンなどの五員環化合物であり、これらの五員環化合物の1個環を材料として形成した重合膜でも、複数の環を材料として形成した共重合膜でもよい。また、ヘテロ環状化合物の重合膜の形成方法としては、フラス重合、電解重合及び熱重合があり、特に、フラス重合法を用いれば、有機化合物3.0に悪影響を与えずに簡単に重合膜を素子領域を覆って形成できる。有機保護膜2.2を形成後、無機保護膜2.4はフラス重合等によって形成される。有機保護膜2.2が形成されているので、一旦空気中に晒してもよく、別のCVD装置に搬送し、無機保護膜を形成することができ、また、ECRフラス重合等の弱いフラス重合による必要なく通常のRFフラス重合を用いたCVDによって作製が可能である。

【0041】フラス等のヘテロ環状化合物の重合膜と窒化珪素膜、酸化珪素膜、DLC膜等の無機保護膜の積層構造は、透明で、空気中の水分や酸素を透過することによって十分な性能を有する。

【0042】また、ヘテロ環状化合物の重合膜と窒化珪素膜、酸化珪素膜、DLC膜等の無機保護膜の積層構造は、有膜E1素子として十分な耐熱性（例えば200℃）を備え、熱伝導率が比較的高く、有膜E1素子を駆動することで発生するジュール熱は、容易にこの重合膜を通じて、重合膜表面で放熱される。このため、素子温度上昇が防がれ、温度上昇による有機化合物3.0の劣化などを防いで、素子寿命の向上を図ることが可能となる。また、カバーガラスや亜バンテラなどの封止媒体を用いていないので、直接ベルチエ冷却やファン冷却などの強制冷却手段を併用すれば、このヘテロ環状化合物の重合膜と窒化珪素膜、酸化珪素膜、DLC膜等の無機保護膜の積層構造は保護膜表面の放熱を促進することができる。このため、有膜E1素子の冷却をより確実に行うことができる。

【0043】さらに、ヘテロ環状化合物の重合膜は、無機保護膜と比べ熱応力が小さいため、素子駆動によってジュール熱が発生した場合でも、応力を緩和する働きを有する。また、最表面層は窒化珪素膜、酸化珪素膜、DLC膜等の無機保護膜であるので、物理的にも保護膜性を有している。また、保護膜2.0を構成するヘテロ環状化合物の重合膜及び窒化珪素膜、酸化珪素膜、DLC膜等の無機保護膜は、材料的に安価であり、プロセス的にも、カバーガラスや亜バンテラなどと封止層を用いる

封止方法に比べ、安価に製造することができる。

【0044】【実施形態3】上記実施形態2において素子を覆う保護膜2.0は、図2に示すように素子側から有機保護膜2.2及び無機保護膜2.4が順に積層された構成である。これに対し、本実施形態3では、上記実施形態2とは反対に、素子側に無機保護膜を形成し、これを覆って有機保護膜を形成する構成を有する。素子領域を覆って形成された無機保護膜は、実施形態2の有機保護膜2.2上の無機保護膜2.4と同様、窒化珪素膜、酸化珪素膜、アモルファスシリコン膜、カーボン膜等を用いて形成する。膜厚は500nm以下とする。この無機保護膜2.4の形成方法としては、フラス重合法、CVD法、スパッタリング法、EB蒸着法などがある。素子と接する側にはこのように無機保護膜を設けることによって有機保護膜の有機物を素子中の有機物とが反応するのを防ぐことができ、素子劣化の防止が可能である。また、膜厚を500nm以下にすることによって、上述のように素子駆動によってジュール熱が発生した場合にも、応力によって素子内部等に与える歪みを少なくできる。

【0045】また、保護膜が素子側から上記のように無機保護膜、有機保護膜の順に積層された構造を備え、その有機保護膜の上面、つまり素子領域の最外層に、無機保護膜（図3の符号2.4）を形成した多層（ここでは3層）構造としてもよい。

【0046】【実施形態4】次に本発明の実施形態4として、実施形態2又は3のような保護膜に置かれた有膜E1素子を製造する装置について図3～図6を参照して説明する。図3～図6に示す各装置に共通する点は、電極間に有膜E1素子を覆って形成される有膜E1素子の各層をそれぞれ成膜する素子成膜室と、素子側から、有膜E1素子を覆って形成される有膜E1素子の各層をそれぞれ成膜する素子成膜室と、素子側から、有膜E1素子を覆って形成される有膜E1素子の各層をそれぞれ成膜する素子成膜室とが直接又は間接的に真空室を介して接続されていることである。なお各室の間には、各室内を排気させるためゲートバルブが設けられている。このような構成を採用することで、素子を構成する有機膜形成後、外気に全くさらされることがなく素子領域に有膜E1素子及び無機保護膜で覆うことができ、大気にはさられることで劣化しやすい素子有膜膜を確実に保護することができる。

【0047】図3は、本実施形態4に概する有膜E1素子の製造装置の第1の例を示している。この第1の例では、有膜E1素子の各層を形成する成膜室と、保護膜を形成する成膜室が全て膜形成間に間にゲートバルブ（以下GV）を介して接続されたいわゆるインライン構造を備える。外部より成膜材料である基板を導入する基板搬入室101、有膜E1素子の有膜膜（発光層等）を成膜する有膜膜成膜室102、A1などの金属電極からなる陰極を成膜する陰極成膜室103がそれぞれGVを介してこの順に接続されている。さらに、陰極成膜室103には、GVを介し、ここでは、素子を覆って先に

形成される無機保護膜の成膜室2.01が接続され、該無機保護膜成膜室2.01には、GVを介して有機保護膜を形成する有機保護膜成膜室2.02が接続されている。また、有機保護膜成膜室2.02にはさらにGVを介して素子取出室2.03が接続されている。

【0048】なお、上記実施形態2のように素子側に先に有機保護膜2.2を形成する場合には、図3において、陰極成膜室103と素子取出室2.03との間の成膜室2.01、2.02の接続順を逆とする。

【0049】図3の例において、基板搬入室101に導入される基板は既に電極として機能する透明電極（ITO）が形成されており、基板搬入室101の室内にこの基板を導入した後、図示しない排気手段によって室内を排気する。室内が十分な真空状態になったところで、有機保護膜成膜室102との間のGVを開け、基板を成膜室102に搬送する。ここで、有機保護膜及び陰極はそれぞれ蒸着（もちろんこれに限らない）によって形成でき、この場合各成膜室102及び103は、それぞれ蒸着装置によって構成されている。有機保護膜成膜室102では、搬入された基板のITOの上に、素子構成に

応じて発光層を含む有機膜を順に蒸着形成する。なお、有機膜が多層（例えば正孔輸送層、発光層、電子輸送層など）構造である場合には、各層ごとにこの成膜室102が稼働する。成膜室102において有機膜を形成した後、基板はGVを介して陰極成膜室103に送られ、ここで有機膜の上には有膜E1素子が形成され、これらの工程を経て基板には有膜E1素子が形成される。

【0050】次にこの基板はGVを介して無機保護膜成膜室2.01に搬送される。ここで、無機保護膜は、例えばフラス重合CVD（化学気相成長）法によって形成することができ、この場合、無機保護膜成膜室2.01は、フラス重合CVD装置によって構成される。GVを介して外気に晒されることなく陰極成膜室103からこの無機保護膜成膜室2.01に搬入された素子側形成済みの基板に対し、フラス重合CVDによって、無機保護膜を有膜E1素子領域などの無機保護膜が形成される。また、無機保護膜形成後、基板は外気に晒されることがなくGVを介して次の有機保護膜成膜室2.02に搬入される。有機保護膜としてヘテロ環状化合物をフラス重合法にて形成する場合、有機保護膜成膜室2.02はフラス重合装置によって構成される。そして、既に素子領域を覆って形成された無機保護膜を覆ってヘテロ環状化合物のフラス重合膜が有機保護膜として形成される。図3の構成ではなく連続して実行することができ、有膜E1素子の有膜層の劣化を防止しながら保護膜を形成することができる。

【0051】図4に示す有膜E1素子の製造装置の第2の例では、有膜E1素子側の各層を形成する成膜室（101、102及び103）は、上記図3と同様にインライン

イン構造であり、各成膜室が順次成膜時にGCVを介して連結されている。一方、無機EL及び有機EL成膜室の成膜室201及び202、及び基板取出室203は、共通の搬送用真空装置204にGCVを介してそれぞれ連結されたいわゆるクラス構造となっている。

[0051] また、搬送用真空装置204は、GCVを介して除塵成膜室103と連結されており、除塵まで形成された基板は、除塵成膜室103からGCVを介して一旦搬送用真空装置204内に搬入される。保護膜として先に無機保護膜を形成する場合には、除塵成膜室103から搬入された基板は無機保護膜成膜室201にGCVを介して運ばれ、成膜室201で無機保護膜が形成された後、基板は再び搬送用真空装置204に搬入され、次にこの真空装置204からGCVを介して基板は有機EL保護膜成膜室202に搬入され、ここで有機EL保護膜が形成される。

[0053] 有機EL保護膜形成後、基板は再度真空装置204に戻され、その後、基板取出室203にGCVを介して送り出し、外部に搬出される。このように保護膜の形成後部分からクラス構造であることから、保護膜として、無機保護膜及び有機EL保護膜のいずれを先に形成するプロセスを採用する場合にも、搬送用真空装置204からの搬送順序を変えるだけで対応できる。従って、例えば上記図4に示す搬送及び対応の保護膜製造方法についても上記図4に示す搬送及び対応の保護膜製造方法についても適用可能である。

[0054] 図5は本実施形態に係る有機EL素子製造装置の第3の例を示す。上記第2の例と相違する点は、有機EL素子部の各成膜室が搬送用真空装置104にそれぞれGCVを介して連結されたクラス構造が採用されていることである。また素子成膜前の搬送用真空装置104にはGCVを介して保護膜形成室の上記図4と同様の搬送用真空装置204が連結されている。図5のような装置構成とすることで、より一層、形成工程順の変更に対して許容度の高い製造装置を提供することが可能となる。

[0055] 図6は、有機EL素子の製造装置の第4の例を示している。この例では、各成膜室が全て共通の搬送用真空装置300にそれぞれGCVを介して連結され、装置全体がクラス構造を備えている。また、図6において、基板搬入室と基板搬出室とは共通の室100として構成することができ、このようなクラス構造を採用することで、製造装置の形成工程変更への許容度は大きく、さらに、装置の設置面積を縮小することも容易である。

[0056] 以上図4～6に示したクラス構造では、搬送用真空装置が別途必要となるが、インライン構造のように成膜室の連い工程により全体の処理速度が普通速されにくく、製造速度を向上することが容易となる。例えば、図4～図6の各図において、それぞれの成膜室として1室づつ示したが、成膜室の連い装置はこれを束

行する部屋を複数設け、それぞれを搬送用真空装置に連結することが容易である。或いは成膜速度が遅くても、一度に多数の基板を処理（バッチ処理）できる装置について、バッチ方式を採用し、成膜速度の差を調整して製造効率の向上を図ることも可能である。

[0057] ここで、無機保護膜の製造方法について説明する。半導体装置などにおいて利用される無機膜として酸化シリコンや酸化シリコン膜などは、スパッタリング法などを用いて形成でき、本発明でも無機保護膜の形成法としてスパッタリング法を採用することも可能である。しかし、本発明のように有機EL素子の保護膜としての無機保護膜は、上述のようにクラスCVD方法によって形成することがより好ましい。その理由は、まず、スパッタ法では、半導体プロセスなどと比較して損傷を受けやすい有機EL素子に与えるダメージが大きく、また保護膜の重要な存在意義が外気から素子を遮蔽することであるにも関わらず、クラスCVDと比較すると得られる膜厚度及びカバレッジが劣る点である。

[0058] また、クラスCVD方法及びスパッタリング法の成膜レートは、 8 nm/min 程度であり、これに對して、有機EL素子部の保護膜及び陰極の成膜（蒸着）レートは、 1.0 nm/min 程度であるが、保護膜の厚さは、素子の各層の合計膜厚の2倍程度かまたはそれ以上が要求される場合もある。従って、保護膜を形成するには、単純に計算しても有機EL素子部の成膜時間の2倍以上を要する場所があることになる。クラスCVDは装置内で多数を一度に処理できるが、スパッタリング法は1枚ずつしか処理できない。従って、製造装置として、例えば上記図3のようなインライン方式を採用した場合はもちろん、図6のようなクラス方式を用いた場合においても、スパッタリング法を用いて無機保護膜を形成したのでは、この無機保護膜成膜工程が搬送となる（但し、速度が速ければ1装置内にスパッタ装置のみ複数台並列することで対応することは可能）。これに對し、クラスCVD法では、一度に複数枚を処理できる。従って、例えば図6の構成において、無機保護膜成膜室201にバッチ式クラスCVD装置を採用することで、成膜速度の差を吸収することが容易となる。この場合、搬送用真空装置300の内部に、真空を維持しながら（外気に露されることなく）、クラスCVD処理時の基板を一時保管する場所を設け、保管場所に一定数枚基板がたまるところで、それらを一括してクラスCVD装置内に搬入して各基板に無機保護膜を一度に形成する。

[0059]

[実施例1] [実施例1として、クラス重合膜を有機EL素子の保護膜として用いた場合の具体的な構成の一例及びその特性について以下に説明する。

[0060] 図7は、本実施例1に係る有機EL素子の断面構成を表している。この有機EL素子の素子部分は

ガラス基板10上に、第1電極（ホール注入電極）12、有機化合物層30、電子注入層18及び第2電極（電子注入電極）16の積層構造で、有機化合物層30は第1電極側から順にホール注入層32、ホール輸送層34、有機発光層36が積層されて構成されている。

[0061] より具体的には、本実施例1では、ガラス基板10上に、第1電極12としてITO（Indium Tin Oxide）を 150 nm 、ホール注入層32として銅フタロシアニン（CuPc）を 10 nm 、ホール輸送層34としてトリフェニルアミン系直体（TPP）を 50 nm 、発光層36としてキノリン-アルミナ錯体（Alq）を 60 nm 、電子注入層18としてフタリリチウム（LiF）を 0.5 nm 、第2電極16としてアルミニウム（Al）を 100 nm 形成した。なお、ITOは、ITOが形成されているガラス基板を用い、ITO以外の各層は、真空蒸着法によりそれぞれ同じ場所（in-situ）に重ねて形成した。

[0062] 第2電極16を形成した後、本実施例1は、有機EL素子の保護膜20として、クラス重合膜をクラス重合法によって形成した。クラス重合膜成膜中のクラスモノマー圧力は 2.0 mTorr （ $1\text{ Torr}=133\text{ Pa}$ ）、クラスモノマー流量は 2.0 sccm （standard cc per minute）、クラス投入電力は 2.0 W とし、基板温度は室温に設定してクラス重合膜を $2\text{ }\mu\text{m}$ の厚さ形成した。

[0063] また、比較例として、図9に示すように、有機EL素子構造は図3の装置例と同じで、クラス重合膜ではなく、第2電極形成後、素子を乾燥装置等図8中に置いて、第1電極側からカバ-ガラスを被せ、基板10にこのカバ-ガラスを接着して封止した素子を作成した。

[0064] 本実施例1に係る有機EL素子は、大気中に1ヶ月以上放置しても駆動の有無に関わらずガラスポットの増減は見られなかった。このため有機EL素子の保護膜20として、クラス重合膜は、空気中の水分や酸素に対する遮蔽性が十分高く、保護膜として十分な機能を有していることが分かった。

[0065] 実施例1に係る有機EL素子の保護膜20の表面、及び比較例の有機EL素子のカバ-ガラス側面、それぞれ熱伝導性グリース等でヘルシ-素子の冷却熱を逃がし、発熱及び比較例の有機EL素子を駆動し冷却熱を評価した。ヘルシ-素子には1Aの一定電流を流すことにより、発熱例及び比較例を一定の冷却状態に保ち、この条件下で有機EL素子を初期温度 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ に設定電流駆動し、駆動の時間変化を測定した。

[0066] その結果、実施例1及び比較例の有機EL素子の半導体（駆動が初期温度の半分、ここでは $1.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）となるまでの時間は、それぞれ、 150 時間 、 100 時間 であり、実施例1の素子において半導体寿命が延びていることが分かった。

[0067] このことから、本実施例1のようにクラス重合膜などを保護膜として用いることにより、大きな冷却効果が得られ、素子の温度上昇による劣化が抑えられて素子寿命を延ばすことが可能であることが分かった。

[0068] なお、有機EL素子部の構成は、図7のような構成に限らず、例えば、電子注入層とホール注入層を設けない構成等、様々な例が考えられ、いずれの素子でも上記装置例のようなクラス重合膜を保護膜として用いることで同様の効果が得られる。

[0069] [実施例2] 実施例2として、有機EL素子にクラス重合膜、無機保護膜に酸化注液法を採用した積層構造を有機EL素子の保護膜として用いた場合の具体的な構成の一例及びその特性について以下に説明する。

[0070] 図8は本実施例1に係る有機EL素子の断面構成を表している。この有機EL素子の素子部分は上記実施例1と同じで、ガラス基板10上に、第1電極（ホール注入電極）12、有機化合物層30、電子注入層18及び第2電極（電子注入電極）16の積層構造で、有機化合物層30は、第1電極側から順にホール注入層32、ホール輸送層34、有機発光層36が積層されて構成されている。

[0071] より具体的には、本実施例では、ガラス基板上に第1電極12としてITO（Indium Tin Oxide）を 150 nm 、ホール注入層として銅フタロシアニン（CuPc）を 10 nm 、ホール輸送層としてトリフェニルアミン系直体（TPP）を 50 nm 、発光層36としてキノリン-アルミナ錯体（Alq）を 60 nm 、電子注入層としてフタリリチウム（LiF）を 0.5 nm 、第2電極としてアルミニウム（Al）を 100 nm 形成した。なお、ITOは、ITOが形成されているガラス基板を用い、ITO以外の各層は真空蒸着法によりそれぞれ同じ場所（in-situ）に重ねて蒸着した。

[0072] 第2電極16を形成した後、本実施例は、有機EL素子の保護膜20として、クラス重合膜をクラス重合法によって形成した。クラス重合膜成膜中のクラスモノマー圧力は 2.0 mTorr 、クラスモノマー流量は 2.0 sccm 、クラス投入電力は 2.0 W とし、基板温度は室温に設定してクラス重合膜を $2\text{ }\mu\text{m}$ の厚さ形成した。さらに、クラス重合膜を2枚形成された有機EL素子を、クラスCVD装置にセットし、基板温度 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ で、クラス投入電力 1.0 W とし、シリ-ン、フタリリチウムを導入し、置換性酸24を $1\text{ }\mu\text{m}$ の厚さ形成した。

[0073] 比較例は、上記実施例1において比較例として説明した有機EL素子を用いた（図9参照）。[0074] 本実施例2に係る有機EL素子は、大気中に1ヶ月以上放置しても、素子にダメージは見られず、空気中の水分や酸素に対し遮蔽性が高いことが示された。また、本実施例において、保護膜20と素子部

域の間、特に重合膜2と電子領域の間に厚さ10.0nmの置化珪素膜もしくは酸化珪素膜を、ガラスCVD法により形成すること、さらに長期間テラスポットの増加は見られなかった。すなわち、このような無膜層を設けることによって保護膜中の有機物と電子中の有機物とが反応することを防ぐことが分かった。

【0075】また、実施例2に係る有機EL素子の保護膜2.0の表面、及び比較例の有機EL素子のカバークラスに熱伝導性グレースでペルチェ素子の冷却を取り付け、実施例及び比較例の有機EL素子を駆動し、冷却効果を調べた。ペルチェ素子には一定電流を流すことにより、実施例及び比較例を一定の冷却状態に保ち、この条件下で有機EL素子を初期電圧2.400cd/m²にて低電流駆動し、発光の時間変化を測定した。

【0076】その結果、実施例2及び比較例の有機EL素子の半減寿命は、それぞれ、150時間、100時間であり、実施例の素子において半減寿命が延びていることが分かった。

【0077】さらに、本実施例について、室温と100℃でのテラスポットを20回行い、素子特性を調べたが正常に動作した。比較例では、非発光部が生じ、劣化した。

【0078】このことから、本実施例のように、フラス重合膜と置化珪素膜からなる保護膜を保護膜として用いることにより、大きな冷却効果が得られ、素子の温度上昇による劣化が抑えられて素子寿命を延ばすことができることが分かった。

【0079】なお、有機EL素子部の構成は、図8のような構成に限らず、例えば電子注入層やホール注入層を設けない構成、また、高分子化合物層を形成する構成等、様々な例が考えられ、いずれの場合にも上記実施例のようなフラス重合膜を保護膜として用いることで同様の効果を得ることができる。

【0080】また、フラス重合膜の代わりに、ピロール重合膜、チオフェン重合膜、置化珪素膜の代わりに置化珪素膜、DLC膜を積層した構造体による保護膜の場合でも、同様の効果が得られた。

【0081】[実施例3] 実施例3では、まずガラス基板上に有機EL素子を形成し、次に有機EL素子全体を覆うように無膜保護膜を真空一環で形成し、最後に有機化合物のフラス重合膜を同じく真空一環で形成した。有機EL素子部は、上述の図8において有機保護膜2.2を無膜保護膜とし、無膜保護膜2.4を有機保護膜としたものと同一である。

【0082】本実施例3で用いた有機EL素子はガラス基板上にホール注入電極、ホール注入層、ホール輸送層、発光層、電子注入層、電子注入電極を積層させた構造とした（但し、本発明が実施に適用される有機EL素子はこのような構造でなくともよく、例えば電子注入層

やホール注入層のない構造など様々な構造のものと考えられる）。本実施例3では、ホール注入電極としてITO、ホール注入層として銅フタロシアニン(CuPc)、ホール輸送層としてトリフェニルアミン系化合物(TPPE)、発光層としてキノリン-ホルアル系錯体(Alo)、電子注入層としてフタロシアニン(LiF)、電子注入電極としてアルミニウム(A1)を用いた。成膜は、ITO以外は真空蒸着法により形成した。なお、ITOは基板に対して市販されているものを用いた。また、各層の厚さはITO:150nm、銅フタロシアニン:10nm、トリフェニルアミン系化合物:50nm、キノリン-ホルアル系錯体:60nm、フタロシアニン:0.5nm、A1:100nmとした。

【0083】本実施例3では、無膜保護膜としてシリコン置化膜をガラスCVD装置にて作成した。無膜保護膜としては置化シリコン膜の他に置化シリコン膜、置化シリコン膜、DLC膜(ダイヤモンド状カーボン膜)、アモルファスカーボン膜、置化アルミニウム膜、アモルファスシリコン膜等があげられる。また成膜装置として、ガラスCVD装置の他にCVD装置、真空蒸着装置、スパッタ装置、ALE装置があげられる（但し、上述の通りスパッタよりもCVD置は真空蒸着法がより優れている）。原料ガスとしてSiH₄、NH₃、N₂を用い、成膜中の真空度は4.00mTorr、ガラス投入電力は10W、基板温度は100℃の条件にて成膜を行った。シリコン置化膜の厚さは0.00nmとした。また、有機化合物のフラス重合膜としてフラスアミナ重合膜をガラス重合装置にて作成した。フラスアミナ重合膜としてはヘテロ環式化合物の重合膜が望ましい。さらに置化珪素膜は五員環化合物が望ましい。さらに置化珪素膜は五員環化合物はフラス、ピロール、チオフェンのいずれかの重合体または2つ以上を含む重合体であることが望ましい。成膜中のフラスモノマー圧力は2.0mTorr、フラスモノマー流量2.0sccm、ガラス投入電力20W、基板温度は室温の条件にて成膜を行った。フラス重合膜の厚さは2μmとした。

【0084】比較例1として有機EL素子作成後、一旦大気中に晒した後、シリコン置化膜およびフラスアミナ重合膜を真空一環で形成した。また、比較例2として有機EL素子およびシリコン置化膜を真空一環で形成した後、一旦大気中に晒した後、フラスアミナ重合膜を成膜した。

【0085】このようにして作成された実施例および比較例1、比較例2を85℃の高温で初期電圧4.00cd/m²にて定電流駆動を行い、500時間後の発光面積を測定した。実施例3ではテラスポットは10個/cm²以下であった。これに対し比較例1ではテラスポットは250個/cm²と多く、そのサイズは50%以上が100μm以上であり500μm以上のものも存在し

た。また、比較例2ではテラスポットは50個/cm²とあり、それほど多くなったが、剥離する場所が存在したり、ペルチェ素子による巨大なテラスポットが発生したり、不安定な特性であった。すなわち、本特許にある装置を用いることにより、高温において耐久性及び良好なテラスポット特性双方を兼ね備えたような保護膜を得ることが可能であることが示された。

【0086】また、本実施例3において、素子側に形成した無膜保護膜の厚さを100nm程度とし、これを覆って有機保護膜を形成し、さらにこの有機保護膜を覆って無膜保護膜を形成した構成においても、長期間テラスポットの増加は見られなかった。従って、保護膜を素子側及び素子側がそれぞれ無膜保護膜とする3層構造とすることで、保護膜中の有機物と電子中の有機物との反応を防ぎ、かつ放熱効果の向上を図ることができる。

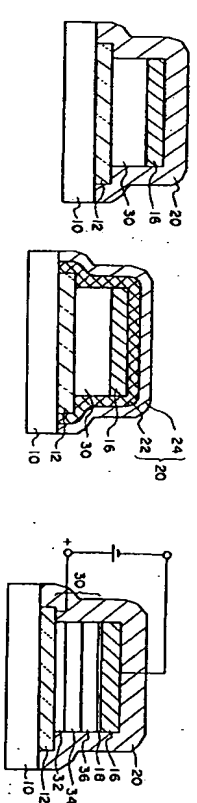
【0087】[発明の効果] 以上説明したように、この発明によれば、有機EL素子の素子部をヘテロ環式化合物の重合膜を含む保護膜によって覆うので、素子部を空気中の水分や酸素から確実に遮蔽でき、かつ、この重合膜の熱伝導率が比較的高いので、駆動により発熱する有機EL素子冷却効果が高い。さらに、このような重合膜を有する保護膜は低コストで成膜することができる。

【0088】また、保護膜として、上記のような重合膜を含む有機保護膜に加え、さらに置化珪素膜、置化珪素膜、又はDLC膜等の無膜保護膜を用いることによって受けた冷却効果が得られる。保護膜が積層構造体であるためプロセス上重合膜にピンホールが存在したり無膜保護膜として例えば置化珪素膜に粒状が発生している場合でも、互いの膜構造の欠陥を相補するので非常に優れた遮蔽性を発現することが可能となる。また、有機EL素子には有機保護膜を有し、応力に弱く熱サイクル率によって歪みがかかると割れなどの問題を起こしやすいが、重合膜と無膜保護膜の積層構造とすることで、素子部外周部は強固なガラス基板と置化珪素膜等で覆うこととなり、一方内部はガラス重合膜の比較的柔軟な膜が存在すること

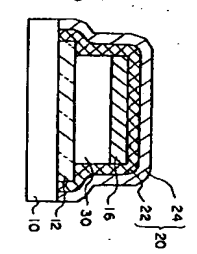
となり、耐久性の向上に寄与することができる。

【0089】さらに、このような有機EL素子の製造装置として、素子形成部と保護膜形成部とを直接又は搬送用真空室を介して連続することで、形成した素子を大気中へ出すことなく保護膜を形成することができ、一層の素子寿命向上を図ることができると示された。

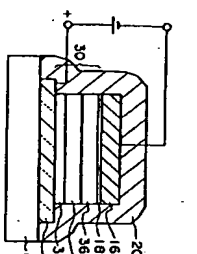
【図面の簡単な説明】
【図1】 本発明の実施形態1に係る有機EL素子の概略断面図を示す図である。
【図2】 本発明の実施形態2に係る有機EL素子の概略断面図を示す図である。
【図3】 本発明の実施形態3に係る有機EL素子の概略断面図を示す図である。
【図4】 本発明の実施形態4に係る有機EL素子の概略断面図を示す図である。
【図5】 本発明の実施形態5に係る有機EL素子の概略断面図を示す図である。
【図6】 本発明の実施形態6に係る有機EL素子の概略断面図を示す図である。
【図7】 本発明の実施形態7に係る有機EL素子の概略断面図を示す図である。
【図8】 本発明の実施形態8に係る有機EL素子の概略断面図を示す図である。
【図9】 比較例に係る有機EL素子の概略断面図を示す図である。
【符号の説明】
1.0. ガラス基板、1.2. 第一電極、1.6. 第二電極、1.8. 電子注入層、2.0. 保護膜、2.2. 有機保護膜(重合膜、ヘテロ環式化合物)、2.4. 無膜保護膜(置化珪素膜、置化珪素膜もしくはDLC膜等)、3.0. 有機化合物層、3.2. ホール注入層、3.4. ホール輸送層、3.6. 有機発光層、1.00. 基板導入、1.01. 基板導入室、1.02. 有機保護膜形成室、1.03. 陰極形成室、1.04. 2.04. 3.00. 搬送用真空装置、2.01. 無膜保護膜形成室、2.02. 有機保護膜形成室、2.03. 基板取出室。



【図1】

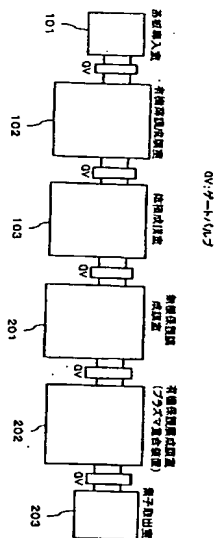


【図2】

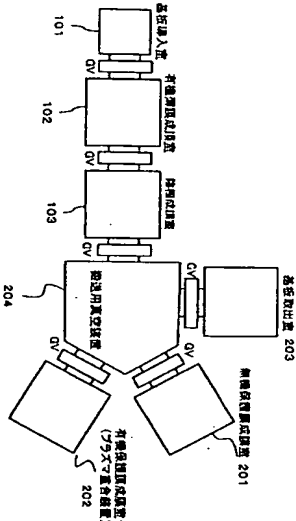


【図3】

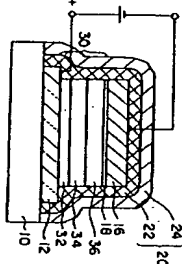
【図3】



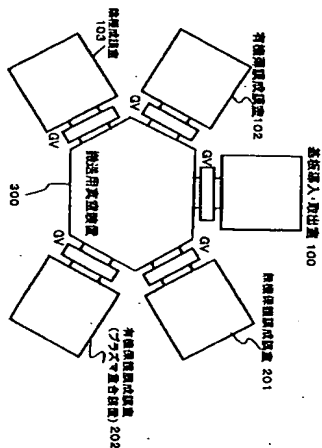
【図4】



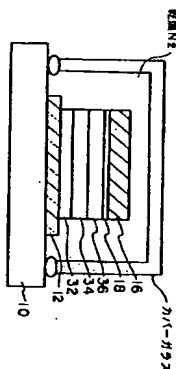
【図8】



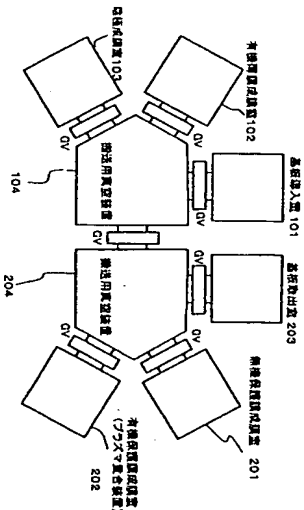
【図6】



【図9】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 大脇 健史
愛知県愛知郡長久手町大字長坂字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者 多賀 康嗣
愛知県愛知郡長久手町大字長坂字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

フターム(参考) 3K07 AB11 AB13 AB14 AB18 BB00
CA01 CB01 DA01 DB03 EA01
EB00 FA01 FA02
4K029 AA09 AA24 BC07 BD00 CA12
CA03 KA09
4K030 BA02 BA28 BA30 BA38 BA39
BA40 BA43 BA46 CA06 CA12
DA02 FA01 LA18